

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami ENDA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SYSTEM AND METHOD FOR CHEMICAL DECONTAMINATION OF RADIOACTIVE MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

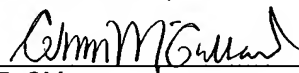
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-337339	November 21, 2002
Japan	2003-075932	March 19, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 1 日

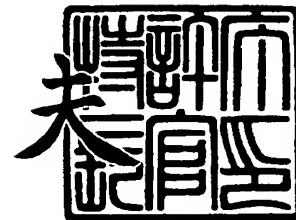
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 7 3 3 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 3 7 3 3 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社東芝

2 0 0 3 年 1 1 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 89B0260031

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21F 9/28

【発明の名称】 放射化部品の化学除染方法および装置

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝 京浜事業所内

    【氏名】 遠田 正見

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝 京浜事業所内

    【氏名】 矢板 由美

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業所内

    【氏名】 稲見 一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業所内

    【氏名】 酒井 仁志

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業所内

    【氏名】 金崎 健

**【特許出願人】****【識別番号】** 000003078**【氏名又は名称】** 株式会社 東芝**【代理人】****【識別番号】** 100087332**【弁理士】****【氏名又は名称】** 猪股 祥晃**【電話番号】** 03-3501-6058**【選任した代理人】****【識別番号】** 100103333**【弁理士】****【氏名又は名称】** 菊池 治**【電話番号】** 03-3501-6058**【選任した代理人】****【識別番号】** 100081189**【弁理士】****【氏名又は名称】** 猪股 弘子**【電話番号】** 03-3501-6058**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 012760**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射化部品の化学除染方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に放射性的酸化皮膜を有する放射化部品の表面をモノカルボン酸とジカルボン酸が溶解した還元性の除染液に接触させる還元溶解工程と、前記放射化部品の表面を酸化剤が溶解した酸化性の除染液に接触させる酸化溶解工程とを備えていることを特徴とする放射化部品の化学除染方法。

【請求項 2】 前記還元溶解工程と前記酸化溶解工程は交互に複数回実施されることを特徴とする請求項 1 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 3】 前記モノカルボン酸はギ酸であり、前記ジカルボン酸はシュウ酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 4】 前記酸化性の除染液を構成する酸化剤はオゾン、過マンガン酸あるいは過マンガン酸塩のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 5】 前記還元性の除染液に溶出する $\text{Fe}^{2+}$ イオンおよび $\text{Fe}^{3+}$ イオンをカチオン樹脂によって前記除染液から分離除去することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 6】 前記還元性の除染液に残留したモノカルボン酸は過酸化水素によって、ジカルボン酸は前記酸化性の除染液に溶解されたオゾンによって炭酸ガスと水に分解することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 7】 前記還元性の除染液に残留する過酸化水素またはオゾンは、紫外線によって水または酸素に分解することを特徴とする請求項 6 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 8】 前記還元性の除染液に前記放射化部品の腐食抑制剤として炭酸、炭酸塩または炭酸水素塩、硼酸または硼酸塩、硫酸または硫酸塩、燐酸または燐酸塩または燐酸水素塩のいずれかを添加することを特徴とする請求項 6 記載の放射化部品の化学除染方法。

【請求項 9】 表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品を収容し前記表面を除染液に接触させる除染槽と、この除染槽に接続され前記除染液を循環する循環系統とを備え、前記循環系統は、前記除染液にモノカルボン酸とジカルボン酸からなる還元剤および過酸化水素を注入する薬剤注入装置と、前記除染液中の金属イオンを分離除去するイオン交換装置と、前記除染液中にオゾンを注入するオゾン発生器とを備えていることを特徴とする放射化部品の化学除染装置。

【請求項 10】 表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品を収容し前記表面を除染液に接触させる除染槽と、この除染槽に接続され前記除染液を循環する循環系統とを備え、前記循環系統は、前記除染液にモノカルボン酸とジカルボン酸からなる還元剤および過酸化水素および過マンガン酸あるいは過マンガン酸塩からなる酸化剤を注入する薬剤注入装置と、前記除染液中の金属イオンを分離除去するイオン交換装置とを備えていることを特徴とする放射化部品の化学除染装置。

【請求項 11】 前記循環系統は、前記除染液中に残留する過酸化水素およびオゾン紫外線によって分解する液相分解装置を備えていることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の放射化部品の化学除染装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原子力発電施設等の放射線取扱い施設に設置された配管、機器、構造部材等の構造部品の表面に付着した放射性物質を含む金属酸化物を化学的に溶解し、構造部品等の表面から除去する放射化部品の化学除染方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

放射線取扱い施設において、放射性物質を含む流体と接触する構造部品は、運転に伴ってその内面に放射線核種を含む酸化皮膜が付着または生成する。運転期間が長くなると、配管や機器の周囲は放射線量が高まり、定期点検作業時あるいは施設廃止措置時の解体作業において作業員の被ばく線量が増大する。作業員の

被ばくを低減するため、化学的に酸化皮膜を溶解し除去する化学除染方法が実用化されている。

#### 【0003】

現在までに化学除染方法は種々提案されており、酸化皮膜中のクロム系酸化物を酸化剤により酸化溶解する工程と、酸化皮膜中の主要成分である鉄系酸化物を還元剤により還元溶解する工程を組み合わせた方法などが知られている。

#### 【0004】

下記特許文献1には、酸化剤として過マンガン酸水溶液を用い、還元剤としてジカルボン酸（シュウ酸）水溶液を用いる化学除染方法が記載されている。この除染方法は低濃度で酸化力の大きい過マンガン酸と、炭酸ガスと水に分解可能なシュウ酸を使用することにより、それまでの化学除染方法と比較して二次廃棄物発生量を低減することができる。この方法は原子力発電施設の除染工事において既に使用実績がある。

#### 【0005】

下記特許文献2には、酸化剤としてオゾン水溶液を用い、還元剤としてシュウ酸水溶液を用いる化学除染方法が記載されている。オゾンは酸素に分解され、シュウ酸は炭酸ガスと水に分解されるため、さらなる二次廃棄物低減が可能な除染技術として注目されている。

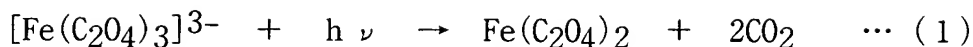
#### 【0006】

下記特許文献3には、有機酸（シュウ酸またはギ酸）水溶液中で特にステンレス鋼製の金属廃棄物を除染する方法が提案されている。この方法は、ステンレス鋼の酸化還元電位よりも負の電位を有する金属を接触させて、ステンレス鋼の母材を溶解し除染する。有機酸水溶液単独処理であるため、除染操作が簡単であり、しかも金属母材を溶解するため、金属廃棄物の放射能レベルを一般産業廃棄物レベルまで除染する方法として有効である。

#### 【0007】

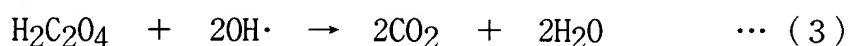
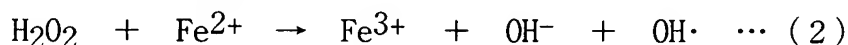
除染廃液の処理方法については、特許文献4にシュウ酸水溶液の処理方法が開示されている。シュウ酸水溶液中の $\text{Fe}^{3+}$ はシュウ酸と錯体を形成して陰イオンとなっているため、下記（1）式に示すように紫外線（ $h\nu$ ）を照射して $\text{Fe}^{2+}$ に還

元する。



【0 0 0 8】

これにより、シュウ酸水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ はカチオン樹脂で分離できる。また、シュウ酸を分解する際には、下記(2)式、(3)式に示すように過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )と $\text{Fe}^{2+}$ との反応で生成するヒドロキシルラジカル( $\text{OH}\cdot$ )の酸化力でシュウ酸を炭酸ガスと水に分解する。



【0 0 0 9】

【特許文献1】

特公平3-10919号公報

【特許文献2】

特開2000-81498号公報

【特許文献3】

特開平9-113690号公報

【特許文献4】

特表平9-510784号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

前述の特許文献1から4に記載されている技術は、原子力発電所等の定期点検検査における作業員の被ばく低減に有効な除染技術であるが、還元剤としてシュウ酸を使用すると $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}$ に還元する紫外線装置が必要となる。除染対象系統が大きくなると除染液量が増加するため、それに伴って紫外線装置の規模も大きくなり、装置費用が増加する。また、シュウ酸の分解時間が長くなると、全体の除染工期が長くなるなどの問題がある。

【0 0 1 1】

また、特許文献3に記載されている技術は、除染剤にギ酸を使用するが、ギ酸は電気化学的に金属母材を溶解するため、機器の健全性を維持するための除染に



は使用できない。また、単純にギ酸処理単独では機器表面に生成する酸化皮膜および鉄酸化物は溶解除去できないため、十分な除染性能が得られないという問題がある。

#### 【0012】

そこで本発明は、3価の鉄イオンを2価の鉄イオンに還元する工程および装置が不要で、シュウ酸によるよりも分解速度が速く、しかもシュウ酸と同等の除染性能を有する放射化部品の化学除染方法および装置を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は化学除染方法であり、表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品の表面をモノカルボン酸とジカルボン酸が溶解した還元性の除染液に接触させる還元溶解工程と、前記放射化部品の表面を酸化剤が溶解した酸化性の除染液に接触させる酸化溶解工程とを備えている構成とする。

#### 【0014】

請求項2に係る発明は、前記還元溶解工程と前記酸化溶解工程は交互に複数回実施される構成とする。

請求項3に係る発明は、前記モノカルボン酸はギ酸であり、前記ジカルボン酸はシュウ酸である構成とする。

#### 【0015】

請求項4に係る発明は、前記酸化性の除染液を構成する酸化剤はオゾン、過マンガン酸あるいは過マンガン酸塩のいずれかである構成とする。

請求項5に係る発明は、前記還元性の除染液に溶出する $\text{Fe}^{2+}$ イオンおよび $\text{Fe}^{3+}$ イオンをカチオン樹脂によって前記除染液から分離除去する構成とする。

#### 【0016】

請求項6に係る発明は、前記還元性の除染液に残留したモノカルボン酸は過酸化水素によって、ジカルボン酸は前記酸化性の除染液に溶解されたオゾンによって炭酸ガスと水に分解する構成とする。

請求項7に係る発明は、前記還元性の除染液に残留する過酸化水素またはオゾ

ンは、紫外線によって水または酸素に分解する構成とする。

#### 【0017】

請求項 8 に係る発明は、前記還元性の除染液に前記放射化部品の腐食抑制剤として炭酸、炭酸塩または炭酸水素塩、硼酸または硼酸塩、硫酸または硫酸塩、燐酸または燐酸塩または燐酸水素塩のいずれかを添加する構成とする。

#### 【0018】

請求項 9 に係る発明は化学除染装置であり、表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品を収容し前記表面を除染液に接触させる除染槽と、この除染槽に接続され前記除染液を循環する循環系統とを備え、前記循環系統は、前記除染液にモノカルボン酸とジカルボン酸からなる還元剤および過酸化水素を注入する薬剤注入装置と、前記除染液中の金属イオンを分離除去するイオン交換装置と、前記除染液中にオゾンを入力するオゾン発生器とを備えている構成とする。

#### 【0019】

請求項 10 に係る発明も化学除染装置であり、表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品を収容し前記表面を除染液に接触させる除染槽と、この除染槽に接続され前記除染液を循環する循環系統とを備え、前記循環系統は、前記除染液にモノカルボン酸とジカルボン酸からなる還元剤および過酸化水素および過マンガン酸あるいは過マンガン酸塩からなる酸化剤を入力する薬剤注入装置と、前記除染液中の金属イオンを分離除去するイオン交換装置とを備えている構成とする。

請求項 11 に係る発明は、前記循環系統は、前記除染液中に残留する過酸化水素およびオゾン紫外線によって分解する液相分解装置を備えている構成とする。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の放射化部品の化学除染方法および装置を図面を参照して説明する。

本実施の形態の放射化部品の化学除染方法は図 1 に示すように、放射化部品を化学除染装置にセットする工程 S1 と、放射化部品の表面の酸化物をギ酸とシュ

ウ酸の混合水溶液からなる除染液によって還元溶解する工程 S 2 と、前記工程 S 2 によって除染液中に溶解した鉄等の金属イオンをイオン交換樹脂によって除染液から分離除去する分離工程 S 3 と、前記工程 S 2 において消費されずに残ったギ酸とシュウ酸をオゾンや過酸化水素によって分解する還元剤分解工程 S 4 と、前記工程 S 4 において残留したオゾンや過酸化水素を除染液から分離除去する分離工程 S 5 と、放射化部品の表面の酸化皮膜をオゾンを溶解した除染液によって酸化溶解する工程 S 6 と、前記工程 S 6 における酸化生成物を除染液から分離除去する分離工程 S 7 と、除染廃液を排出する工程 S 8 からなる。なお、酸化溶解工程 S 6 および分離工程 S 7 を還元溶解工程 S 2 の前に行ってもよい。

#### 【0021】

図 2 は、原子力発電所の定期検査により取り替え部品として発生した使用済み機器を除染する化学除染装置の一例である。すなわち、本実施の形態の放射化部品の化学除染装置は、除染液 1 a を貯留する除染槽 1 と、この除染槽 1 に接続され除染液 1 a を循環させる循環系統 2 を備え、循環系統 2 には循環ポンプ 3 と、ヒーター 4 と、薬剤注入装置 5 と、液相分解装置 6 と、カチオン樹脂塔 7 と、混床樹脂塔 8 と、ミキサー 9 およびオゾン発生器 10 が接続されている。混床樹脂塔 8 にはカチオン樹脂とアニオン樹脂が混合充填されている。また、除染槽 1 には気相分解塔 11 と排気ブロワー 12 が接続されている。

#### 【0022】

除染対象物である放射化部品 13 は除染槽 1 内に設置されて除染液 1 a に浸漬される。あるいは、図示されていないが、除染液 1 a のシャワーを受ける。除染液 1 a は循環ポンプ 3 によって圧送され、循環系統 2 内を循環して除染槽 1 に戻される。

#### 【0023】

放射化部品 13 の表面の酸化皮膜を還元溶解する場合には、薬剤注入装置 5 からギ酸とシュウ酸が混入した還元性の水溶液を循環系統 2 に供給する。還元性除染液に溶解した鉄イオンはカチオン樹脂塔 7 により分離除去される。

#### 【0024】

還元除染終了後の還元性除染液は、オゾン発生器 10 からのオゾンガスをミキ

サー 9 を介して循環系統 2 内に注入するか、薬剤注入装置 5 から過酸化水素を供給して炭酸ガスと水に分解する。また、除染液 1 a 中に溶解した金属イオンは、カチオン樹脂塔 7 で除去される。なお、除染液 1 a をカチオン樹脂塔 7 に通水する際に、オゾンまたは過酸化水素が残留している場合は、液相分解装置 6 から紫外線を照射して、オゾンは酸素に分解し、過酸化水素は酸素と水に分解する。

#### 【0025】

放射化部品 13 の表面の酸化皮膜を酸化溶解する場合は、オゾン発生器 10 からのオゾンガスをミキサー 9 を介して循環系統 2 に注入し、オゾン水を除染液 1 a に供給する。除染槽 1 から排出されるオゾンガスは排気ブロワー 12 に吸引されて気相分解塔 11 で分解され、既設の排気系に排出される。除染終了後の装置内の除染液は、混床樹脂塔 8 に通水して浄化される。

#### 【0026】

ステンレス鋼表面に生成する酸化皮膜は、ギ酸単独では酸化処理との併用により溶解・除去できるものの、鉄酸化物はこのギ酸単独ではほとんど溶解しない。この鉄酸化物を溶解するために、本実施の形態においてはギ酸濃度に対して 1 / 10 程度のシュウ酸を添加する。ギ酸は後述するように過酸化水素単独で短時間に分解でき、しかも低濃度のシュウ酸であれば、酸化処理に使用するオゾン、過マンガン酸および過マンガン酸カリウムで短時間に分解できるため、除染工期の大幅な短縮が可能である。

#### 【0027】

放射化部品の表面を酸化処理する酸化剤はオゾン、過マンガン酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム）が適用可能であり、ギ酸との組み合わせにより酸化皮膜の溶解・除去速度を向上させることができる。

#### 【0028】

$\text{Fe}^{2+}$  イオンおよび  $\text{Fe}^{3+}$  イオンとギ酸との錯形成反応の平衡定数は小さいため、カチオン樹脂で両イオンとも吸着・分離することができる。従って、シュウ酸使用時のように  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを  $\text{Fe}^{2+}$  イオンに還元する装置が不要となる。

#### 【0029】

ギ酸は過酸化水素単独で短時間に分解できるが、シュウ酸は過酸化水素のみで

は分解し難い。ギ酸分解後に残留するシュウ酸は、酸化処理に使用するオゾン、過マンガン酸および過マンガン酸カリウムにより分解する。シュウ酸濃度はギ酸濃度の 1 / 1 0 程度であるため、短時間に分解可能である。

#### 【 0 0 3 0 】

分解処理後に残留する過酸化水素またはオゾンは、カチオン樹脂の劣化を促進する。これを防止するため、紫外線により過酸化水素は水に、オゾンは酸素に分解する。

#### 【 0 0 3 1 】

さらに、ギ酸濃度が検出下限値に近付くと除染液中のオゾン濃度が上昇する。オゾンの酸化力による機器の腐食が懸念されるため、分解助剤を添加して機器の母材腐食を抑制し、機器の材料健全性を維持する。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、図 2 に示した化学除染装置を用いて本実施の形態の化学除染方法の酸化皮膜溶解性能を確認した試験データを説明する。沸騰水型原子力発電所の一次系統の水質条件を模擬し、酸化皮膜を付与した SUS304 試験体において 3, 000 時間の酸化皮膜溶解試験を実施した。

#### 【 0 0 3 3 】

試験結果を図 3 に示す。図中の縦軸は酸化皮膜の重量減少、横軸はギ酸濃度を示す。○印はオゾン水溶液で処理した後にギ酸水溶液で処理した結果を示し、△印は過マンガン酸水溶液で処理した後にギ酸水溶液で処理した結果を示す。また、本実施の形態との比較のため従来例としてオゾン水溶液で処理したあとにシュウ酸水溶液で処理した結果（▽印）と、ギ酸水溶液単独で処理した結果（□印）も示した。

#### 【 0 0 3 4 】

オゾン処理条件は濃度 5 ppm、温度 80℃、2 時間浸漬、過マンガン酸処理条件は濃度 300ppm、温度 95℃、2 時間浸漬である。ギ酸処理条件は濃度 100～50000ppm、温度 95℃、1 時間浸漬、シュウ酸処理条件は濃度 2000ppm、温度 95℃、1 時間浸漬である。

#### 【 0 0 3 5 】

本試験結果から分かるようにギ酸処理単独（濃度2000ppm）では酸化皮膜はほとんど溶解しない。一方、本実施の形態のオゾン処理とギ酸処理併用では、ギ酸濃度とともに酸化皮膜が溶解し、ギ酸濃度1000ppm以上ではほぼ一定の溶解量を示した。ギ酸濃度1000ppm以上で比較するとギ酸単独処理と比較して約5倍大きい結果が得られた。従来のオゾン処理とシュウ酸処理との併用と同等の結果である。

#### 【0036】

また、本実施の形態の過マンガン酸処理とギ酸処理併用においても酸化皮膜溶解の効果があり、オゾン処理併用よりも溶解量は少ないがギ酸処理単独と比較して約3倍大きい結果が得られた。なお、過マンガン酸塩として過マンガン酸カリウムを選定し、300ppmの濃度で過マンガン酸カリウム処理（温度95℃、2時間浸漬）し、その後にギ酸処理（濃度2000ppm、温度95℃、1時間浸漬）を行っても同様の効果が得られた。

#### 【0037】

次に本実施の形態の化学除染方法における鉄酸化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の溶解を確認した試験結果を図4に示す。ギ酸濃度2000ppm、温度95℃において、横軸がシュウ酸濃度、縦軸が溶解したFeの濃度を示す。本試験結果から分かるように、ギ酸単独では鉄酸化物は溶解しないものの、シュウ酸を添加することで鉄酸化物は溶解し、シュウ酸濃度にはほぼ比例して鉄濃度が増加した。

#### 【0038】

以上のように本実施の形態の化学除染方法では、酸化処理としてオゾン、過マンガン酸または過マンガン酸塩を用い、還元処理としてギ酸とシュウ酸の混合除染液を用いることにより、ステンレス鋼表面に生成した酸化皮膜と鉄酸化物を効率良く溶解することができる。

#### 【0039】

放射性物質は放射化部品表面の酸化皮膜に取り込まれているため、この酸化皮膜を溶解・除去することで放射化部品表面から放射性物質を除染でき、作業員の被ばくが低減される。なお、ギ酸単独でも酸化処理と組み合わせてステンレス鋼表面の酸化皮膜は除去可能であるが、ギ酸単独では鉄酸化物をほとんど溶解しな

いため、ギ酸とシュウ酸の混合除染液と比較して除染性能は劣るものと考えられる。

#### 【0040】

なお、図2の化学除染装置において酸化処理に過マンガン酸または過マンガン酸塩を使用する場合は、オゾン発生器10、ミキサー9および気相分解塔11は不要であり、薬剤注入装置5のみで放射化部品の化学除染を行うことができる。

#### 【0041】

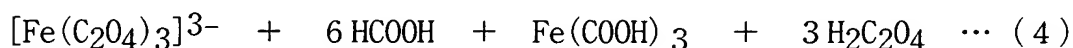
次に第3の試験結果を図5～図7により説明する。図5は本実施の形態のギ酸(2000ppm)とシュウ酸(200ppm)の混合除染液中に溶解した $\text{Fe}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンをカチオン樹脂により分離した結果を、図6は従来のギ酸(2000ppm)単独除染液からの分離試験結果を、図7は従来のシュウ酸(2000ppm)単独除染液からの分離試験結果を示す。

#### 【0042】

試験結果を従来例から説明すると、図6のギ酸単独除染液中に溶解した $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Fe}^{3+}$ イオンは、カチオン樹脂で分離することができた。図7のシュウ酸単独除染液では $\text{Fe}^{2+}$ イオンはカチオン樹脂で分離できたが、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンは分離できなかった。この原因は、前記(1)式に示したように $\text{Fe}^{3+}$ はシュウ酸と錯体を形成して陰イオンとして存在するためである。 $\text{Fe}^{3+}$ イオンを分離するためには、前記(1)式に示したように紫外線(h $\nu$ )を照射して2価のFe化合物に還元する、あるいは、シュウ酸錯体の状態でアニオン樹脂で分離する必要がある。

#### 【0043】

一方、図5に示した本実施の形態のギ酸とシュウ酸の混合除染液では、ギ酸単独除染液と同様に $\text{Fe}^{2+}$ イオンおよび $\text{Fe}^{3+}$ イオンをカチオン樹脂で分離することができた。これは下記(4)式に示すように、シュウ酸と錯体を形成した $\text{Fe}^{3+}$ イオンとギ酸の $\text{H}^+$ が置き換わったため、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンはカチオン樹脂で分離できたものと考えられる。



#### 【0044】

以上のように還元剤としてギ酸とシュウ酸の混合水溶液を使用した場合は、シ

シュウ酸水溶液と比較して紫外線装置および $\text{Fe}^{3+}$ イオンの還元工程が不要となるため、除染工事全体費用の低減が可能となる。

#### 【0045】

次に第4の試験結果を図8により説明する。図8は、本実施の形態のギ酸とシュウ酸の混合水溶液（△印、▽印）と、従来のシュウ酸単独水溶液（□印）およびギ酸単独水溶液（○印）の分解試験結果を示す。試験条件は、濃度がギ酸単独およびシュウ酸単独水溶液とも2000ppm、混合水溶液はギ酸2000ppmとシュウ酸100ppm、温度が90℃で、それぞれの水溶液にFeイオンを20ppm溶解させた。

#### 【0046】

分解方法は、混合水溶液が最初に過酸化水素（添加量：1.5倍当量）によりギ酸を分解し（△印）、次にオゾン（ $\text{O}_3$ 発生量／液量：75g/h/m<sup>3</sup>）でシュウ酸を分解した（▽印）。シュウ酸単独水溶液は、紫外線（出力／液量：3kw/m<sup>3</sup>）と過酸化水素（添加量：1.5倍当量）との併用で、ギ酸単独水溶液は過酸化水素（添加量：1.5倍当量）のみで分解した。

#### 【0047】

試験結果を従来例から説明すると、シュウ酸単独水溶液は過酸化水素と紫外線の併用により10時間で有機炭素濃度10ppm以下に分解された。また、ギ酸は過酸化水素のみで2時間で有機炭素濃度10ppm以下に分解された。

#### 【0048】

一方、本実施の形態の混合水溶液においては、ギ酸は過酸化水素単独で分解されるが、シュウ酸は過酸化水素単独では分解されない。そこでギ酸分解後に酸化処理に使用されるオゾンにより引き続きシュウ酸を分解し、合計4時間弱で有機炭素濃度10ppm以下に分解された。なお、シュウ酸は他の酸化性水溶液である過マンガン酸および過マンガン酸カリウムでも分解できる。

#### 【0049】

ここで、ギ酸を酸化性水溶液で分解処理しない理由は、オゾン単独でも分解できるが、過酸化水素と紫外線によるシュウ酸の分解と同程度の時間を要するため、分解時間の短縮にはならないからである。なお、過マンガン酸および過マンガン酸カリウムでは分解反応が非常に遅く、上記以上の分解時間を要する。



## 【0050】

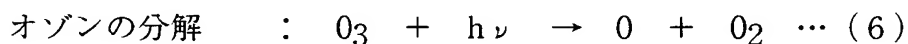
以上のように、ギ酸とシュウ酸の混合水溶液はギ酸単独より分解時間は遅いものの、除染剤として実績があるシュウ酸の半分程度の時間で分解できる。また、シュウ酸の分解には上記（2）式および（3）式に示したように、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンを生成するために紫外線装置が必要であるが、混合水溶液の分解は、紫外線装置および $\text{Fe}^{3+}$ イオンの還元工程が不要となるため、除染工事全体費用の低減が可能となる。

## 【0051】

なお、還元性除染剤に使用するギ酸とシュウ酸の濃度範囲は、除染性能および還元時間を考慮し、ギ酸は1000ppm～5000ppm、シュウ酸は50ppm～300ppmがよい。

## 【0052】

次に第5の試験結果として、ギ酸とシュウ酸の混合除染液の分解処理終了後に残留する過酸化水素およびオゾンの分解処理について説明する。除染液中に溶出する鉄イオンおよび放射性物質はイオン交換樹脂で分離されるが、除染液中に過酸化水素およびオゾンが残留していると、イオン交換樹脂の酸化劣化が促進されてしまう可能性がある。これを防止するため、除染液に紫外線（ $h\nu$ ）を照射し、下記（5）式および（6）式に示す反応により過酸化水素とオゾンを水および酸素に分解する。



## 【0053】

上記反応を確認するため、除染液中（ギ酸濃度10ppm以下）に残留する過酸化水素とオゾンの紫外線による分解試験を実施した。過酸化水素の分解試験結果を図9に、オゾンの分解試験結果を図10に示す。紫外線の出力  $3 \text{ kw/m}^3$  において、初期濃度20ppmの過酸化水素は1.5時間で1ppm以下に、初期濃度5.5ppmのオゾンは12分で0.1ppm以下に分解された。

## 【0054】

以上により、除染液中のギ酸の分解途中または分解終了後に残留する過酸化水

素またはオゾンは紫外線により分解できるため、イオン交換樹脂の交換容量を低下させることなく溶出金属イオンを分離することができる。従って、二次廃棄物として発生する使用済みイオン交換樹脂の発生量を低減することができる。

#### 【0055】

図2において、紫外線を照射する液相分解装置6はあくまでも除染液中に残留する過酸化水素またはオゾンを分解してイオン交換樹脂の健全性を確保するために使用するものである。残留過酸化水素およびオゾンがない場合、または残留していてもイオン交換樹脂による溶出金属イオンの分離処理をしない場合は液相分解装置6は不要である。

#### 【0056】

なお、酸化剤であるオゾン水と接触するステンレス鋼の腐食を抑制するための腐食抑制剤として、炭酸、炭酸塩、炭酸水素塩、硼酸、硼酸塩、硫酸、硫酸塩、燐酸、燐酸塩、燐酸水素塩を添加することで効果があるとされているが、本実施の形態においても、シュウ酸分解時にはオゾンガスを供給するため、上述の腐食抑制剤はシュウ酸分解処理時のステンレス鋼母材の腐食抑制に効果的であることが確認された。

#### 【0057】

本実施の形態の放射化部品の化学除染方法および装置によれば、以下に示す効果が得られる。すなわち、放射線取扱い施設の構造部品を除染対象物とし、個の除染対象物である放射化部品の表面に生成または付着した放射性物質を含む酸化皮膜を化学的に溶解して除染する方法において、モノカルボン酸であるギ酸とジカルボン酸であるシュウ酸が混合溶解した還元性の除染液と、酸化剤が溶解した酸化性の除染液を交互に接触させて除染することにより放射性物質を効率良く除去することができる。

#### 【0058】

また、上記の還元性の混合除染液に溶出した $\text{Fe}^{3+}$ イオンは、カチオン樹脂で分離できるため、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンを $\text{Fe}^{2+}$ イオンに還元する還元装置および還元工程が不要となるため、除染装置全体費用を低減することができる。

#### 【0059】

さらに、還元性の混合除染液中のギ酸は過酸化水素のみで分解でき、低濃度のシュウ酸は酸化性水溶液で短時間に分解できるため、分解触媒である 2 価の Fe 化合物を生成する還元装置および還元工程が不要となるため、除染装置全体費用を低減することができる。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、3 価の鉄イオンを 2 価の鉄イオンに還元する工程および装置が不要で、シュウ酸によるよりも分解速度が速く、しかもシュウ酸と同等の除染性能を有する放射化部品の化学除染方法および装置を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の実施の形態の放射化部品の化学除染方法を示す流れ図。

##### 【図 2】

本発明の実施の形態の放射化部品の化学除染装置を示す系統図。

##### 【図 3】

本発明の実施の形態の放射化部品の化学除染方法および装置の効果を説明する酸化皮膜の溶解曲線図。

##### 【図 4】

本発明の実施の形態の放射化部品の化学除染方法および装置の効果を説明する酸化皮膜の溶解曲線図。

##### 【図 5】

カチオン樹脂による還元性混合水溶液中鉄イオンの分離試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する棒グラフ。

##### 【図 6】

カチオン樹脂によるギ酸水溶液中鉄イオンの分離試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する棒グラフ。

##### 【図 7】

カチオン樹脂によるシュウ酸水溶液中鉄イオンの分離試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する棒グラフ。

**【図 8】**

還元性混合水溶液の分解試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する曲線図。

**【図 9】**

残留過酸化水素の分解試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する曲線図。

**【図 10】**

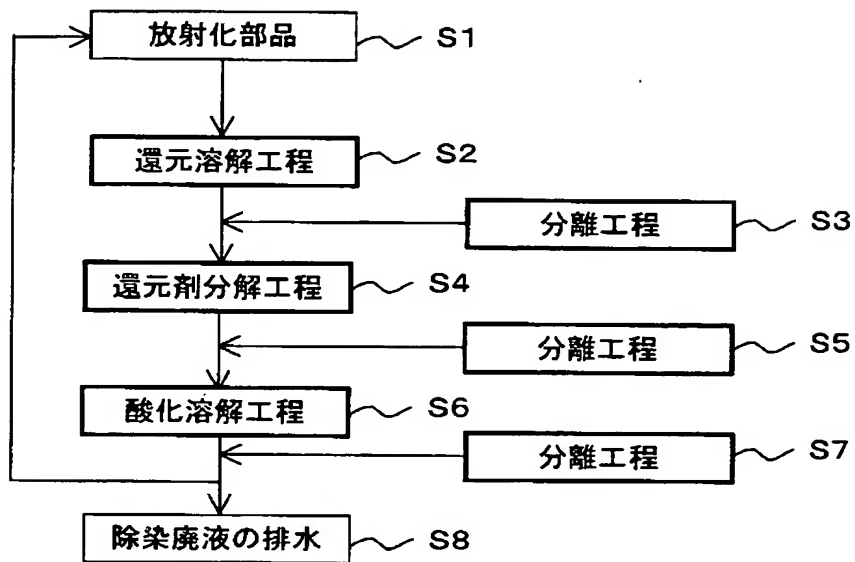
残留オゾンの分解試験結果を示し、本発明の実施の形態の効果を説明する曲線図。

**【符号の説明】**

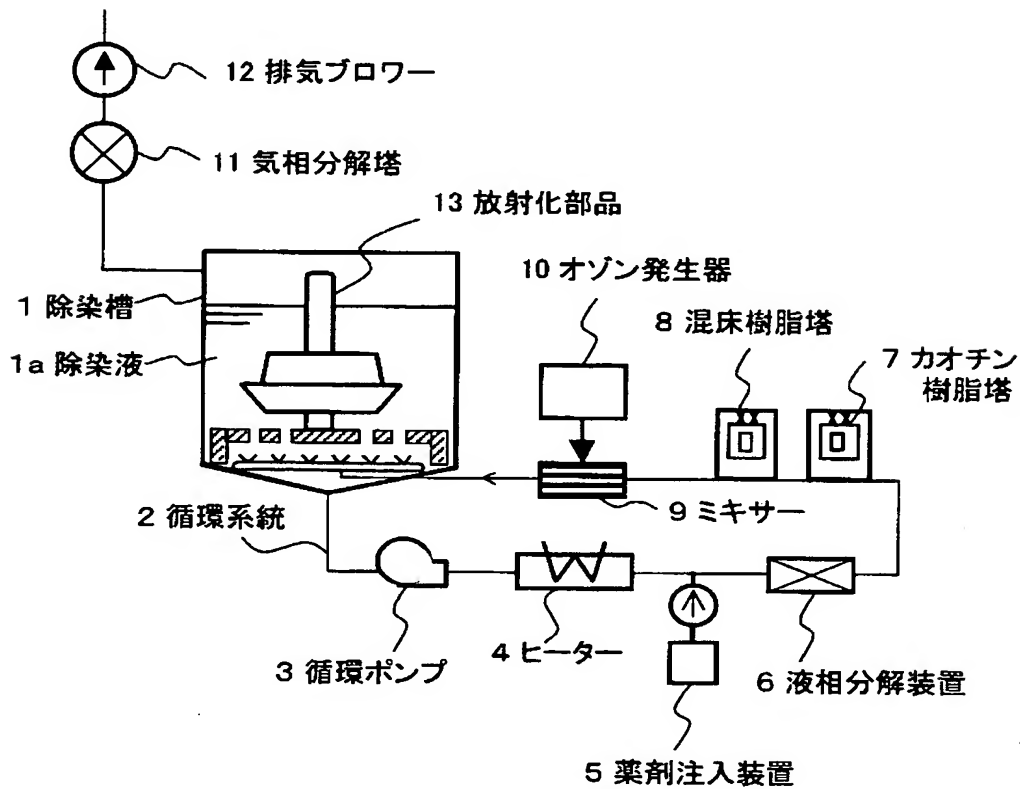
1…除染槽、1 a…除染液、2…循環系統、3…循環ポンプ、4…ヒーター、  
5…薬剤注入装置、6…液相分解装置、7…カチオン樹脂塔、8…混床樹脂塔、  
9…ミキサー、10…オゾン発生器、11…気相分解塔、12…排気ブロワー、  
13…放射化部品。

【書類名】 図面

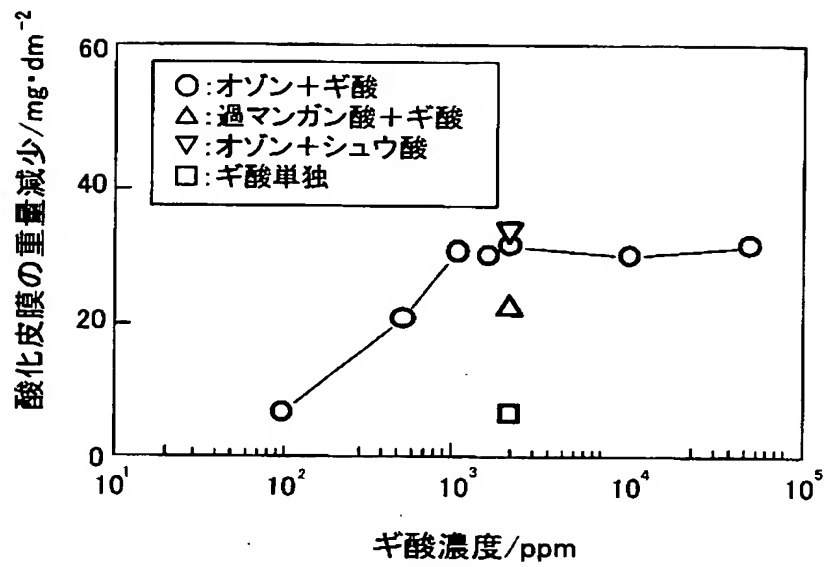
【図 1】



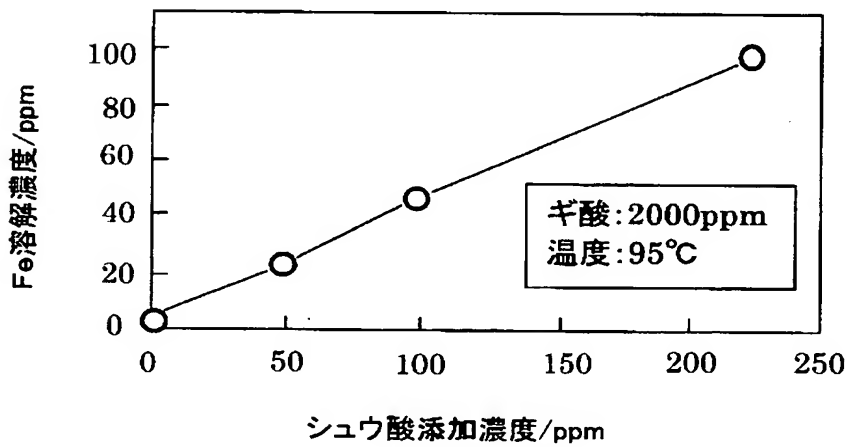
【図 2】



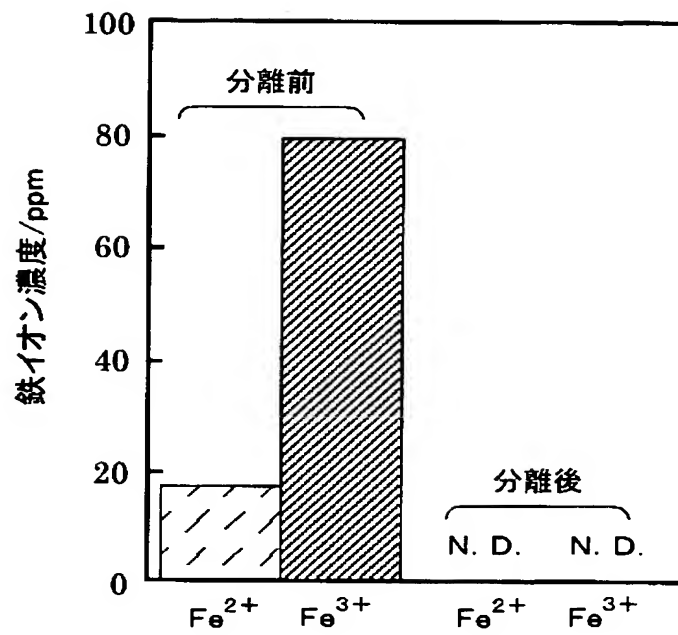
【図 3】



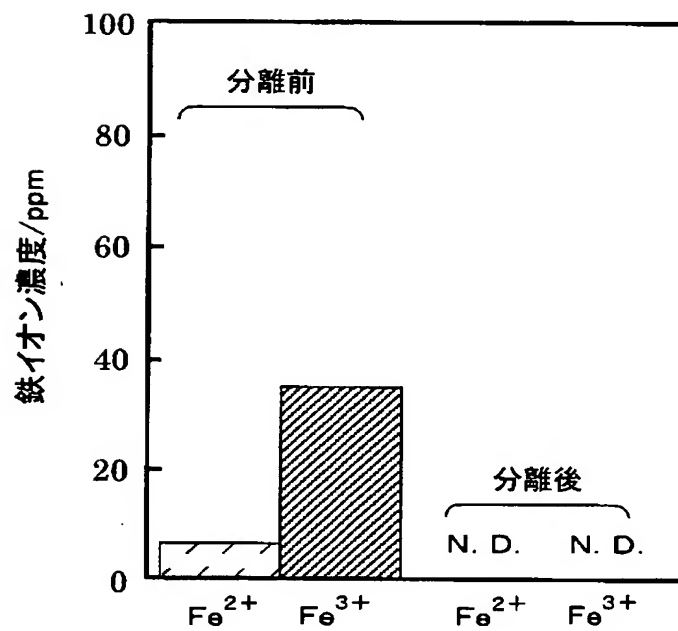
【図 4】



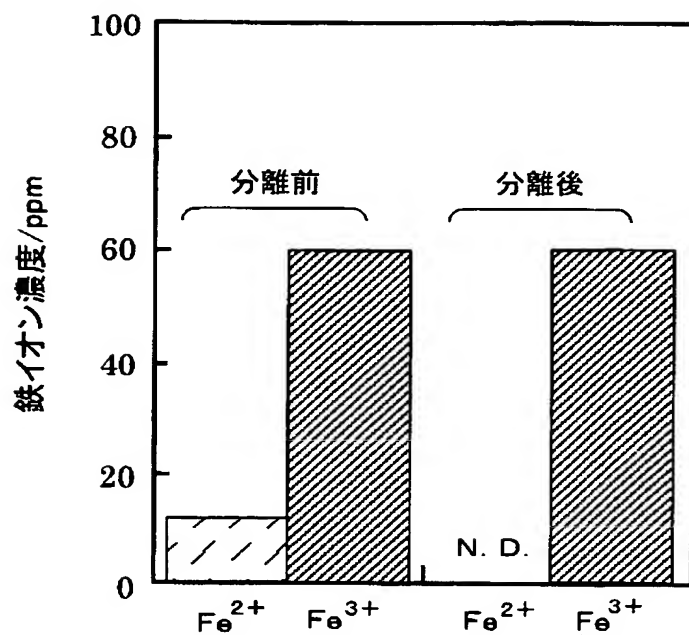
【図 5】



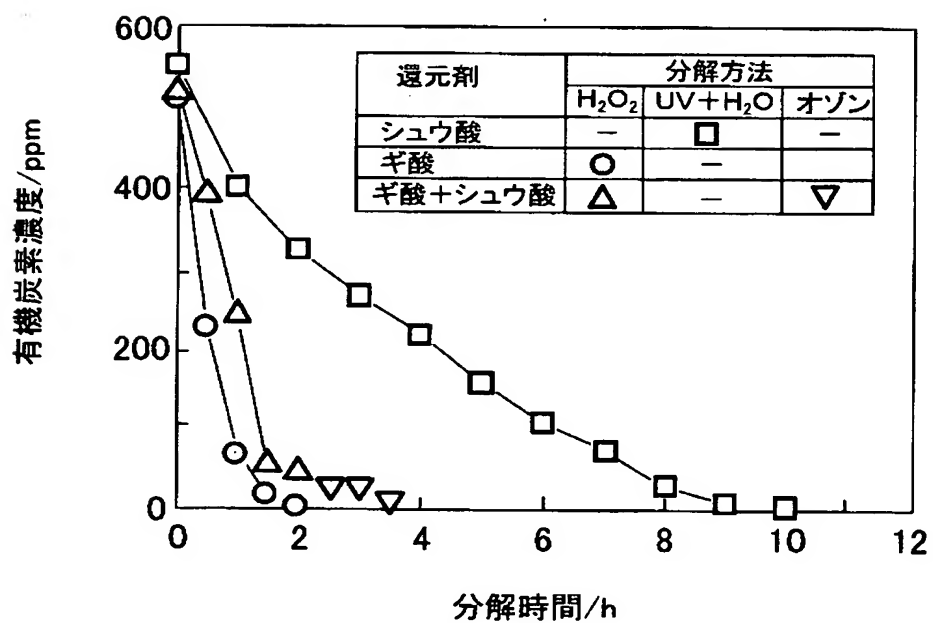
【図 6】



【図 7】

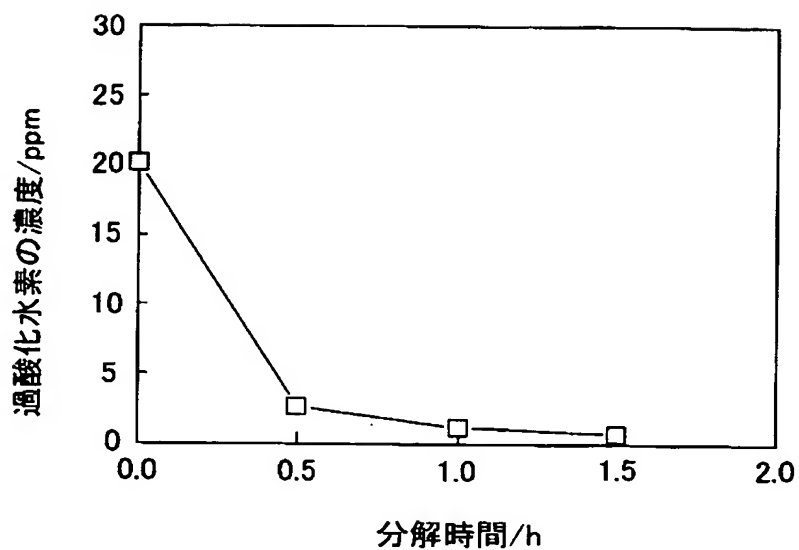


【図 8】

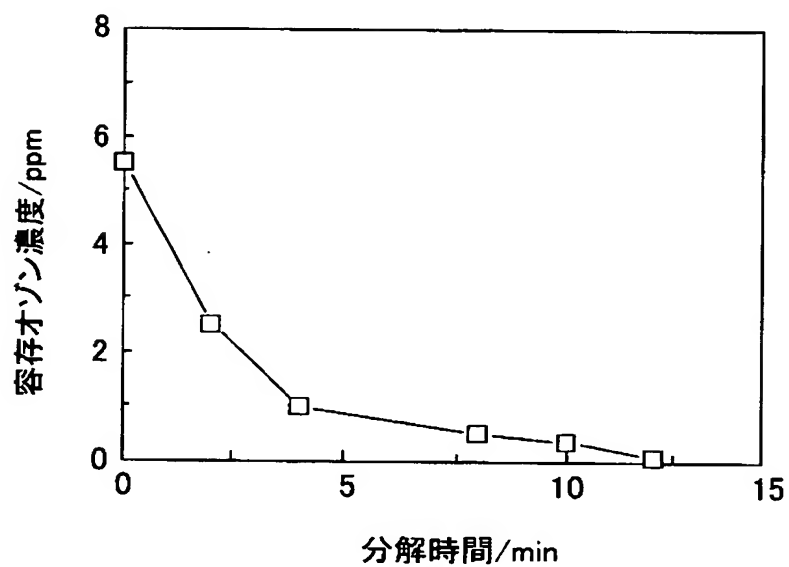




【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 3価の鉄イオンを2価の鉄イオンに還元する工程および装置が不要で、シュウ酸によるよりも分解速度が速く、しかもシュウ酸と同等の除染性能を有する放射化部品の化学除染方法および装置を提供する。

【解決手段】 表面に放射性の酸化皮膜を有する放射化部品の表面をモノカルボン酸とジカルボン酸が溶解した還元性の除染液に接触させる還元溶解工程S2と、前記放射化部品の表面を酸化剤が溶解した酸化性の除染液に接触させる酸化溶解工程S6とを備えている構成とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 3 7 3 3 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝